

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Reference (9)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

**BEST AVAILABLE COPY**(11) Publication number: **56010144 A**(43) Date of publication of application: **02.02.81**

(51) Int. Cl.

**C07C 69/96**  
**C07C 68/06**  
**// B01J 31/02**

(21) Application number: **54084435**(22) Date of filing: **05.07.79**(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(72) Inventor:  
**HARA TETSUO**  
**KOBAYASHI MASAO**  
**NAKANISHI ATSUSHI**  
**YABUKI HARUO**

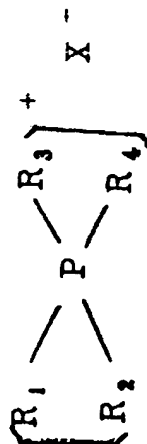
**(54) PREPARATION OF DIALKYL CARBONATE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a dialkyl carbonate economically, by subjecting an alkylene carbonate and an alcohol to ester exchange reaction in the presence of a quaternary phosphonium salt as a catalyst.

**CONSTITUTION:** An alkylene carbonate is reacted with an alcohol to give a dialkyl carbonate. A quaternary phosphonium salt shown by the formula ( $R_1$ - $R_4$  are alkyl, alkenyl, or aryl; X is I, Br, or Cl) is used as a catalyst for ester exchange reaction. Its amount is 0.001W1mol%, preferably 0.01W0.1mol% based on the alkylene carbonate of the raw material. The reaction temperature is 40W180°C, preferably 100W 150°C.

COPYRIGHT: (C)1981, JPO&amp;Japio



⑩ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭56—10144

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 07 C 69/96  
 68/06

// B 01 J 31/02

識別記号

庁内整理番号  
 6347—4H

7059—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月2日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭ ジアルキルカーボネートの製造方法

⑮ 特 願 昭54—84435

⑯ 出 願 昭54(1979)7月5日

⑰ 発 明 者 原哲夫

川崎市川崎区扇町5番1号昭和  
 電工株式会社川崎工場内

⑱ 発 明 者 小林正雄

川崎市川崎区扇町5番1号昭和  
 電工株式会社川崎工場内

⑲ 発 明 者 中西淳

川崎市川崎区扇町5番1号昭和  
 電工株式会社川崎工場内

⑳ 発 明 者 矢吹晴夫

川崎市川崎区扇町5番1号昭和  
 電工株式会社川崎工場内

㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9  
 号

㉒ 代 理 人 弁理士 菊地精一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ジアルキルカーボネートの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

アルキレンカーボネートとアルコールを第4ホ  
 スホニウム塩を触媒として反応させることを特徴  
 とするジアルキルカーボネートの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はアルキレンカーボネートとアルコール  
 のエステル交換反応によるジアルキルカーボネ  
 ートの製造方法に関し、詳しくは、第4ホスホニウ  
 ム塩を触媒として使用することを特徴とする方法  
 に関する。

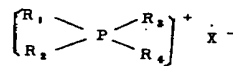
従来、カーボネートは各種の方法で合成でき  
 ることが知られているが中性カーボネートはクロル  
 酸エステルを使用するなど高価な原料を必要と  
 するので、その改良が望まれている。

その改良法としてアルキレンカーボネートとア  
 ルコールのエステル交換によるジアルキルカーボ  
 ネートの製造は、触媒としてアルカリ金属または

アルカリ金属化合物を使用する方法(米国特許第  
 3,642,858号)、第三級アミンを使用する方法  
 (ドイツ特許出願公開第2,615,665)、タリウム  
 化合物を使用する方法(特開昭54-48716)、  
 錫アルコオキサイド類を使用する方法(特開昭54  
 -63023)等が公知である。

本発明者等は本反応を鋭意研究した結果、新ら  
 たなエステル交換反応用触媒を見出し、本発明に  
 到達した。

以下本発明の方法について更に詳細に説明する。  
 本発明の方法に於いて触媒として用いられる第4  
 ホスホニウム塩は次の一般式で表わされる。



(ただし  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  はそれぞれ  
 アルキル基、アルケニル基またはアリール基、 $X$   
 はハ素原子、臭素原子、または塩素原子を表わす)

上記一般式で表わされる第4ホスホニウム塩の

(5)

(4)

(6)

反応条件が同じであれば、多い程反応率は高い。

反応温度は原料物質の種類、触媒の種類、反応当初の反応液組成等により異なり一律には規定し得ないが、一般には40~180℃、好ましくは100~150℃の範囲で行われる。温度が低すぎれば反応速度が遅いし、また高すぎれば触媒や生成したカーボネートの分解等をもたらす好ましくない。

反応圧力は厳密ではない。通常液相条件下に保たれる反応系の自然発生圧で行われ、特別な加圧減圧は必要ではない。しかし必要に応じて反応器内の圧力を適宜調節することは別段差し支えはない。

以下本発明の方法について代表的な反応の例を示し更に具体的に説明するが、これらは説明のための単なる例示であり、本発明はこれらの例によつて何ら制限されないことは言うまでもない。

#### 実施例 1

内容積100mlのオートクレーブにエチレンカーボネート17.6g、メタノール32gおよびト

(7)

リブチルメチルホスホニウムヨウダイド1gを仕込み、窒素ガスで反応器内部を置換した後、電気炉で加熱し150℃で3時間攪拌下に反応させた。150℃到達後、0分、15分、30分、60分、120分、180分後に反応液を一部抜き出し分析した結果は以下のとおりであつた。

	0分	15分	30分	60分	120分	180分
エチレンカーボネート転化率(%)	39.9	54.2	56.5	57.4	58.7	59.0
選択率:ジメチルカーボネート(%)	99.2	97.9	97.2	96.2	93.6	91.0
メチルセロソルブ(%)	0.8	2.1	2.8	3.8	6.4	9.0

#### 実施例 4

実施例1を繰り返すが、反応温度を100℃とした。分析の結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーボネート転化率	27.9%
選択率:ジメチルカーボネート	99.8%

(9)

特開昭56-10144(3)

リブチルメチルホスホニウムヨウダイド0.5gを仕込み窒素ガスで反応器内部を置換した後電気炉で加熱し150℃で2時間攪拌下に反応させた。

反応終了後室温まで冷却し圧力を抜き液を取り出した。得られた反応終了液は無色透明で分析の結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーボネート転化率	38.4%
選択率:ジメチルカーボネート	93.2%
メチルセロソルブ	6.8%

#### 実施例 2

実施例1を繰り返すが、トリブチルメチルホスホニウムヨウダイドの添加量を0.05gとした。分析の結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーボネート転化率	36.6%
選択率:ジメチルカーボネート	98.3%
メチルセロソルブ	1.7%

#### 実施例 3

内容積300mlのオートクレーブにエチレンカ

(8)

メチルセロソルブ	0.2%
----------	------

#### 実施例 5

実施例1を繰り返すが、アルキレンカーボネートとしてプロピレンカーボネート20.4gを用いた。分析した結果は以下のとおりであつた。

プロピレンカーボネート転化率	25.0%
選択率:ジメチルカーボネート	99.5%
プロピレングリコールモノメチルエーテル	0.5%

#### 実施例 6

実施例1を繰り返すが、触媒としてトリオクチルブチルホスホニウムヨウダイド0.5gを用いた。分析した結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーボネート転化率	35.5%
選択率:ジメチルカーボネート	94.8%
メチルセロソルブ	5.2%

#### 実施例 7

内容積100mlのオートクレーブにエチレンカ

00

ーボネート 8.8 g、 $\alpha$ -ブタノール 37 g および  
トリブチルメチルホスホニウムヨウダイド 0.25  
g を仕込み実施例 1 と同様の操作を繰り返した。  
分析の結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーボネート転化率	32.7%
選択率 ジメチルカーボネート	95.1%
メチルセルソルブ	4.9%

#### 実施例 8

実施例 1 を繰り返すが、触媒としてトリフェニル  
メチルホスホニウムヨウダイド 0.5 g を用いた。

分析した結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーボネート転化率	37.0%
選択率 ジメチルカーボネート	96.0%
メチルセルソルブ	4.0%

#### 実施例 9

実施例 1 を繰り返すが、触媒としてトリブチル  
エチルホスホニウムブロマイド 0.5 g を用いた。

分析した結果は以下のとおりであつた。

00

特開昭56- 10144(4)

エチレンカーボネート転化率	31.4%
選択率 ジメチルカーボネート	95.2%
メチルセルソルブ	4.8%

#### 実施例 10

内容積 300 ml のオートクレーブにエチレンカ  
ーボネート 17.6 g、 $\alpha$ -ブタノール 128 g およびト  
リブチルメチルホスホニウムヨウダイド 0.5 g を  
仕込み、窒素ガスで反応器内部を置換した後、電  
気炉で加熱し、150℃で2時間攪拌下に反応させ  
た。

反応終了後、室温まで冷却し、圧力を抜き液を  
取り出した。得られた反応終了液は無色透明で、  
分析の結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーボネート転化率	92.2%
選択率 ジメチルカーボネート	95.5%
メチルセルソルブ	4.5%

特許出願人 昭和電工株式会社  
代理人 菊地 精一

04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**